

Docket No.: 61352-046

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Yasuo TAKEBE, et al.	:	Confirmation Number: 5764
	:	
Serial No.: 10/696,505	:	Group Art Unit: 1745
	:	
Filed: October 30, 2003	:	Examiner: To be Assigned
	:	
For: METHOD OF OPERATING FUEL CELL SYSTEM AND FUEL CELL SYSTEM		

TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

At the time the above application was filed, priority was claimed based on the following application:

Japanese Patent Application No. 2002-317794, filed October 31, 2002

A copy of the priority application listed above is enclosed.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY

for [Signature] #46,692
Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:mcw
Facsimile: (202) 756-8087
Date: March 18, 2004

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

10/696,505
Y. TAKEBE et al.
61352-046
October 30, 2003

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 2 年 1 0 月 3 1 日

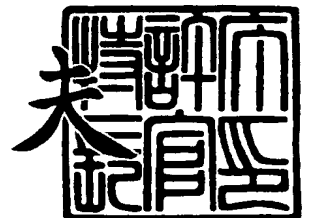
出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 2 - 3 1 7 7 9 4
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 3 1 7 7 9 4]

出 願 人
Applicant(s): 松 下 電 器 産 業 株 式 会 社

2 0 0 3 年 9 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 7 8 1 8 3

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740193

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 8/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 武部 安男

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 羽藤 一仁

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 日下部 弘樹

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 神原 輝壽

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100072431

【弁理士】

【氏名又は名称】 石井 和郎

【選任した代理人】

【識別番号】 100117972

【弁理士】

【氏名又は名称】 河崎 眞一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 066936

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0114078

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池の運転方法および燃料電池システム

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備した燃料電池の運転方法であって、燃料電池の電圧がしきい値電圧以下に下がった場合または前回の復活操作から一定時間が経過した後に、酸素極側の電位を下げる復活操作を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項 2】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルを複数個有する燃料電池の運転方法であって、特定の 1 つまたは複数のセルの酸素極側の電位を下げる復活操作を行い、前記セルの電圧が復活した後に、順次別のセルの復活操作を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項 3】 復活操作が、酸素極側の酸素含有ガス供給量を減らして発電を継続し、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に酸素含有ガスの供給量を増やすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 4】 復活操作が、酸素含有ガスの供給を止めて発電を継続し、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 5】 復活操作が、酸素極側に不活性ガスまたは炭化水素ガスを供給してセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 6】 復活操作が、酸素極側に酸素含有ガスの代わりに水を供給してセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法

。 【請求項 7】 復活操作が、酸素極側に還元剤を供給してセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 8】 復活操作が、燃料電池の負荷を増やしてセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、負荷を減らすことを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の燃料電池の運転方法。

【請求項 9】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備した燃料電池の運転方法であって、燃料電池の運転を停止させた後に、酸素極側の電位を下げる復活操作を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法。

【請求項 10】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルのスタックを有する燃料電池システムであって、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記セルまたはスタックへの酸素含有ガスの供給を制御する制御手段を有する燃料電池システム。

【請求項 11】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルのスタックを有する燃料電池システムであって、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、前記セルまたはスタックに水を供給する供給手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記供給手段を制御する制御手段を有する燃料電池システム。

【請求項 12】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルのスタックを有する燃料電池システムであって、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、前記セルまたはスタックに酸素含有ガスの代わりに不活性ガス、炭化水素ガス、または還元剤

を供給する供給手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記供給手段を制御する制御手段を有する燃料電池システム。

【請求項 1 3】 電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルのスタックを有する燃料電池システムであって、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、前記セルまたはスタックの電流を増減する電流増減手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記電流増減手段を制御する制御手段を有する燃料電池システム。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池に関し、特にその出力電圧の劣化を復活させる運転方法およびシステムに関する。

【0 0 0 2】

【従来の技術】

燃料電池は、燃料極に供給された燃料ガスと、酸素極に供給された酸素含有ガスを反応させて発電を行う。燃料ガスは、水素ボンベから供給される水素や都市ガスを改質して水素を多く含むものとした改質ガスが用いられる。酸素含有ガスは、一般には空気をコンプレッサーやブロアーで供給する。燃料電池の電極は、導電性のカーボンの表面に貴金属触媒が担持されたものが一般的である。

【0 0 0 3】

【発明が解決しようとする課題】

燃料電池の電極に用いられている触媒は、酸化雰囲気に曝されることにより表面が徐々に酸化される。また、運転に伴い、空気中の汚染物質や装置から漏出する汚染物質が触媒表面に吸着する。これらにより触媒の反応効率が低下し、経時的に発電電圧が低下する。これを解決するために、燃料電池の停止時には、窒素等の不活性ガスを充填して電極の酸化を防いだり、供給ガスをフィルターを通して供給したりすることにより、ガス中の汚染物質を減らすことが提案されている。

。しかしながら、これらの方法では、発電電圧低下を延命することはできても、一旦低下した電圧を復活させることはできない。また、延命効果はあるものの本質的には、いつかは電圧が低下してしまう。

【0004】

フィルターを通してガスを供給する場合、定期的なフィルターの交換が必要であり、フィルター交換の手間や費用が掛かるという問題がある。さらに、フィルターの圧力損失分だけ、余計にコンプレッサーやブロアーのエネルギーが必要となる。

【0005】

本発明は、上記の課題を解決するもので、燃料電池の発電電圧が低下してきた場合に、発電電圧を復活させる復活操作を行って、高い発電電圧を長期間に亘って維持するための、燃料電池の運転方法を提供することを目的とする。

本発明は、そのような運転方法を実施できるように構成された燃料電池システムを提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備する燃料電池の運転方法であって、燃料電池の電圧がしきい値電圧以下に下がった場合または前回の復活操作から一定時間が経過した後に、酸素極側の電位を下げる復活操作を行うことを特徴とする。

本発明は、また、電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルを複数個有する燃料電池の運転方法であって、特定の1つまたは複数のセルの酸素極側の電位を下げる復活操作を行い、前記セルの電圧が復活した後に、順次別のセルの復活操作を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法を提供する。

【0007】

本発明は、さらに、電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の

一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備した燃料電池の運転方法であって、燃料電池の運転を停止させた後に、酸素極側の電位を下げる復活操作を行うことを特徴とする燃料電池の運転方法を提供する。

【0 0 0 8】

本発明の燃料電池システムは、電解質、前記電解質を挟む一対の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一対のセパレータ板を具備するセルのスタックを有する燃料電池システムであって、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記セルまたはスタックへの酸素含有ガスの供給を制御する制御手段を有する。

【0 0 0 9】

【発明の実施の形態】

燃料電池は、基本的には電解質膜とその両側に配置した電極で構成される。この燃料電池用電極は、反応ガスを供給するガス拡散層と実際に化学反応を起こす触媒層から構成される。触媒層は、カーボンに貴金属触媒を担持したものが用いられる。

燃料電池は、燃料極に供給された燃料ガスと、酸素極に供給された酸素含有ガスを反応させて発電を行う。このうち酸素含有ガスは、一般には空気をコンプレッサーやブロアーで供給される。ところが、空気には発電反応を劣化させる窒素酸化物や硫黄酸化物が含まれる。また、装置を構成する部材からは溶剤等の有機物が漏洩する。

これらの汚染物は、燃料電池の運転中に徐々に触媒表面に蓄積し、発電電圧を劣化させる。これらの汚染物の大部分は、触媒表面の電位を変化させることで分解または除去することができる。

【0 0 1 0】

汚染物の蓄積は、燃料極、酸素極のどちらでも起こりうるが、燃料極は、過電圧が小さいため、燃料極の電位は汚染物の蓄積の影響を受けにくい。このため、燃料電池の運転中の発電電圧の劣化は、主に酸素極への汚染物の蓄積に由来する

また、触媒には白金等の貴金属が使われており、一般には酸化しにくいですが、高分子電解質型燃料電池は、強酸性雰囲気であるため、燃料電池内で酸素極の電位が高い状態に置かれると、触媒表面が酸化される。白金の場合、標準水素電極に対する電位が $pH\ 1 \sim 2$ において 0.7 V 以上であると、表面の酸化が起こる。触媒表面が酸化されると、酸素の還元反応速度が小さくなり、発電電圧が低下する。さらに、酸化物は、汚染物に対する吸着力が大きいため、汚染物の蓄積を促し、発電電圧の低下に拍車をかける。

【0 0 1 1】

以上のような汚染物の蓄積や触媒表面の酸化を解消し、発電電圧を復活させるためには、酸素極の電位を下げる復活操作を行うことが有効である。

高分子電解質型燃料電池においては、通常運転時には負荷を取っていない時のセル電圧は約 0.95 V 、負荷を取って運転している時には $0.8\text{ V} \sim 0.6\text{ V}$ 程度にセル電圧は低下している。燃料極の電位は、燃料に水素含有ガスを使う場合には、標準水素電極の電位とほぼ等しくなる。さらに、燃料極の過電圧が低いために、酸素極の電位（対燃料極）は、ほぼセル電圧と等しくなる。よってセル電圧を検出すれば、酸素極の電位を把握することができ、復活操作の完了を知ることができる。本発明の復活操作をする目安となるセル電圧のしきい値は、上に示したような初期電圧の 95% とするのが好ましい。しきい値が高すぎると頻繁に復活操作を行わなければならない煩雑である。また、しきい値が低すぎると、発電効率が低下するとともに十分な復活ができなくなるおそれがある。

【0 0 1 2】

復活操作を行う場合の電位は、触媒が酸化して劣化した分を還元して復活させる場合には 0.7 V （対燃料極）より小さくすれば良い。特に、数十秒間電氣的にショートさせるのも有効である。また、汚染物が吸着して劣化した分を還元脱離させる場合には 0.4 V （対燃料極）以下にするが望ましい。復活電位を 0.4 V （対燃料極）に設定すれば、触媒の酸化および汚染物の吸着いずれによる劣化をも解消することができる。

復活操作は、スタックを構成するすべてのセルに対して同時に行っても良いし

、1つのセル毎または一部のセル毎に復活操作を行い、順次別のセルの復活操作を行っても良い。すべてのセルの復活操作を同時に行う場合には、セル電圧の検出は、スタック全体の電圧を検出することで代用できる。各セル毎に復活操作を行う場合には、各セル毎の電圧を検出する必要があり、スタック構成が複雑になるが、より確実に復活操作を行える利点がある。

【0013】

復活操作は、1) 酸素の供給を減らした状態で発電を行い酸素消費を行う、2) 炭化水素ガス、不活性ガス、または水を供給して酸素を置換する、3) 還元剤を供給する、4) 燃料電池の負荷を増やす、などの方法をとることができる。これらの方法を、以下により詳しく述べる。

【0014】

好ましい実施の形態においては、復活操作は、酸素極側の酸素含有ガス供給量を減らして発電を継続し、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に酸素含有ガスの供給量を増やすことからなる。

他の好ましい実施の形態においては、復活操作は、酸素含有ガスの供給を止めて発電を継続し、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することからなる。

【0015】

さらに他の好ましい実施の形態においては、復活操作は、酸素極側に不活性ガスまたは炭化水素ガスを供給してセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開することからなる。

他の好ましい実施の形態においては、復活操作は、酸素極側に水を供給してセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、水の供給を停止する。この復活操作においては、酸素含有ガスの供給は継続してもよい。

【0016】

他の好ましい実施の形態においては、復活操作は、酸素極側に酸素含有ガスの代わりに、すなわち酸素含有ガスの供給を停止し、不活性ガス、炭化水素ガス、または還元剤を供給する。そして、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、酸素含有ガスの供給を再開する。

さらに他の好ましい実施の形態においては、復活操作は、燃料電池の負荷を増やしてセル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、負荷を減らすことからなる。

【0 0 1 7】

酸素の供給を減らした復活操作方法では、酸素の供給量は、理論的には酸素の利用率、すなわちセルに供給する酸素の分子数に対するセルを流れる電子数 $\times 4$ が100%を超えた場合に、酸素欠乏が起こり、酸素極の電位が低下する。しかし、実際には、利用率が100%未満でもガス供給の不均一さやガス拡散の阻害などにより、酸素極の電位が低下して復活操作を行うことができる。復活可能な利用率は、セルのガス流路の構成やガス拡散層の構成により異なるが、典型的には70%以上で復活操作を行うことができる。利用率を上げるには、酸素の供給を減らすことで実施できるが、負荷を増やしてセルに流れる電流を増やすことでも同じ効果を得ることができる。電流を増やして酸素の利用率を上げる場合、水素の利用率が上がらないように、水素の供給量を電流に見合う分だけ増やしておく必要がある。

【0 0 1 8】

炭化水素ガス、不活性ガス、または水を供給して酸素を置換する復活方法では、酸素分圧を下げて酸素極の電位を低下させる。

炭化水素ガスとしては、脱硫器で脱硫した都市ガスやプロパンガス、ブタンガスをを用いることができる。

不活性ガスとしては、窒素やアルゴン、二酸化炭素を用いることができる。

水は、水蒸気状態でも液体の状態でも構わない。

還元剤を供給する復活方法では、還元剤と酸素を反応させて酸素分圧を下げて酸素極の電位を低下させる。また、還元剤によって劣化した触媒が還元され、汚染物が分解される。還元剤としては、水素ガス、硼水素化ナトリウム水溶液、ヒドラジンを用いることができる。

【0 0 1 9】

燃料電池の負荷を増やす復活方法では、一時的にセルを流れる電流を増やすことでセルの電圧を下げることができ、酸素極の電位を下げるができる。セル

構成や電極の構成にもよるが、典型的には電極面積 1 cm^2 当たり 0.4 A に電流を増やすと、セル電圧が 0.7 V 以下になり、復活操作を行うことができる。

【0020】

以上に述べた復活操作は、負荷を接続した状態で行うものである。しかし、効率は下がるが、発電を止めた状態、すなわち負荷を切り離れた状態で酸素極側に不活性ガス、炭化水素ガス、水または還元剤を供給して酸素極側の電位を下げる復活操作を行った後、燃料電池の運転を止める燃料電池の運転方法を採用することもできる。

【0021】

次に、本発明の復活操作を行えるようにした燃料電池の構成例を図1および図2により説明する。

燃料電池10は、MEA11とセパレータ板12とを交互に積層して構成されている。MEA11は、高分子電解質膜、この電解質膜を挟む燃料極および酸素極、前記両電極の周縁部において電解質膜を挟むガスケットからなる。MEA11およびセパレータ板12には、酸素含有ガスのマニホールド孔13、燃料ガスのマニホールド孔14および冷却水のマニホールド孔15が設けられている。図1においては、MEA11は電極部のみが示されており、セパレータ板12の一方のマニホールド孔13から供給される酸素含有ガスの空気はガス流路16を通じてMEAの酸素極に供給され、他方のマニホールド孔13から外部へ排出されることが理解されよう。酸素含有ガスの入り口側のマニホールド孔13には、図2に示すように、ガス流路16の入り口を閉鎖するガス遮断手段が設けられている。このガス遮断手段は、2本のねじ17、これらのねじに螺合された栓体18およびねじを回転させる手段（図示しない）からなり、ねじ17を回転させることにより、栓体18をマニホールド孔内を前後に摺動させ、ガス流路16の入り口を閉鎖する。この栓体を順次移動させることにより、セルを1つ毎に復活操作を行うことができる。

【0022】

次に、上記のような復活操作を行うに適した燃料電池システムについて、説明する。

好ましい実施の形態においては、前記のように、セルのスタックを有する燃料電池システムは、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記セルまたはスタックへの酸素含有ガスの供給を制御する制御手段を有する。

他の好ましい実施の形態における燃料電池システムは、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、前記セルまたはスタックに酸素含有ガスの代わりに不活性ガス、炭化水素ガス、還元剤または水を供給する供給手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記供給手段を制御する制御手段を有する。

さらに他の好ましい実施の形態における燃料電池システムは、セルまたはスタックの電圧を検出する電圧検出手段、前記セルまたはスタックの電流を増減する電流増減手段、および前記電圧検出手段で検出された電圧に基づいて前記電流増減手段を制御する制御手段を有する。

【0023】

図3は電圧検出手段、およびセルまたはスタックへの酸素含有ガスの供給を制御する制御手段を有する燃料電池システムの概略構成を示す。この燃料電池システム20は、セル C_1 、 $C_2 \cdots C_n$ を積層したスタック21、各セルの酸素極23および末端のセルの燃料極24とリード線で接続されて個々のセルおよびスタックの電圧を検出する検知装置29、および検知装置からの信号に基づいて動作する制御装置30を備える。各セルの酸素極23に酸素含有ガスを供給するガス流路25は、入り口側が開閉栓 A_1 、 $A_2 \cdots A_n$ を介して入り口側マニホールド27に接続され、出口側は出口側マニホールド28に接続されている。ブロアー26はマニホールド27へ酸素含有ガスを供給する。1つのセルまたは複数のセルの電圧がしきい値以下に下がったことが検知装置29により検出されると、制御装置30は当該1つのセルまたは複数のセルへの酸素含有ガス供給路の開閉栓を制御して酸素極への酸素含有ガスの供給量を減少させて復活操作を行わせる。そして、当該セルの電圧が所定値に回復すれば、検知装置29により確認され、開閉栓は元の状態に復帰される。図では、燃料ガスの供給路および負荷は省略している。

ここでは、抵抗器の抵抗値を制御する例を示したが、抵抗器の代わりにリレーまたはトランジスタなどを用い、復活させようとするセルの電圧を強制的に低下させるようにしてもよい。

【0024】

図4に示す燃料電池システム40は、制御装置41が各セル間に接続された抵抗器 R_1 、 $R_2 \cdots R_n$ の抵抗値を制御するようにしたこと以外は図3のシステムと同様の構成である。この燃料電池システムでは、検知装置29からの信号により、復活操作を行おうとするセル、例えばセル C_1 に対して、抵抗器 R_1 を短絡させることによりセル電圧を強制的に低下させる。これによってセル C_1 の酸素極の電位が下がり、復活操作が行われる。こうして順次セル $R_2 \cdots R_n$ の復活操作を行うことができる。

【0025】

【実施例】

次に本発明の実施例を具体的に説明する。

《実施例1》

高分子電解質膜および前記電解質膜を挟む一対の電極により電解質膜電極接合体(MEA)を作製した。一方、黒鉛板にガス流路を切削加工してセパレータ板を作製した。MEAを一対のセパレータ板で挟み、特性測定用単セルを組み立て、試験を行った。

単セルの温度は70℃に設定し、燃料極側には露点が70℃となるように加湿した水素ガスを、酸素極側には露点が70℃となるように加湿した空気をそれぞれ供給し、燃料利用率80%、酸素利用率40%、電流密度200mA/cm²で発電を行った。

【0026】

セル電圧がしきい値電圧以下に下がった場合に、復活操作として酸素極側に供給している空気を止めて発電を継続し、セル電圧が復活電位まで下がった後に空気の供給を再開した。本実施例では、しきい値電圧を0.75Vとし、酸素極の復活電位を1セル当たり0.2V(対燃料極)とした。空気を遮断してから復活電位にまでセル電圧が下がる時間は約10秒であった。

図5に本実施例のセル電圧の経時変化を実線で示す。また、図6に復活操作時におけるセル電圧の変化を示す。なお、図5には、比較例として復活操作を行わずに連続で運転した場合のセル電圧の経時変化を点線で示す。本実施例によると、比較例と比べて高いセル電圧を維持できることがわかる。

【0027】

本実施例では、しきい値電圧を0.75Vとしたが、しきい値電圧をこれよりも高く設定した場合には、復活操作の頻度が増し、平均電圧は高くなる。逆にしきい値電圧を低く設定した場合には、復活操作の頻度が減り、平均電圧は低くなる。いずれも本実施例と同様に復活操作を行うことができる。

本実施例では、酸素極の復活電位を0.2V（対燃料極）としたが、0.1V～0.4V（対燃料極）の範囲で復活電位を変化させても同様の効果が得られた。また、本実施例では、セル電圧がしきい値電圧以下に下がった場合に復活操作を行ったが、前回の復活操作から一定時間が経過した後、例えば48時間毎に復活操作を行っても同様の効果が得られる。

【0028】

《実施例2》

実施例1と同様に単セルを構成し、実施例1と同様に発電を行った。

セル電圧がしきい値電圧以下に下がった場合に、復活操作として酸素極側に供給している空気の供給量を減らして発電を継続し、セル電圧が復活電位まで下がった後に空気の供給量を元に戻した。本実施例では、しきい値電圧を0.75Vとし、酸素極の復活電位を1セル当たり0.2V（対燃料極）とした。復活操作時の空気供給量は、酸素利用率が100%となる量、すなわち（単位時間当たりセルに流れる電子数の4倍）÷（単位時間当たりに供給される酸素の分子数）が100%となる量を供給した。

【0029】

空気を減らしてから復活電位にまでセル電圧が下がる時間は約30秒であった。図7に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。実施例1と同様に高いセル電圧を維持することができた。

本実施例では、酸素利用率を100%としたが、酸素利用率を70%から12

0%の範囲で変化させても、復活電位にまで下がる時間が変わったものと同様の効果が得られた。

【0030】

《実施例3》

実施例1と同様の単セルを60セル積層してスタックを構成した。このスタックを用いて図1及び2で説明したような燃料電池を作製した。実施例1と同様の条件で発電を行い、48時間毎に復活操作を行った。復活操作は、スタックの空気供給マニホールド内に設けたガス遮断手段を用いて、スタック中のセル1つ毎に空気を止めて発電を継続し、空気が遮断されたセル電圧が復活電位まで下がった後に次のセルの空気を止めて、次のセルを復活させることにより、順次セルを復活させた。酸素極の復活電位は1セル当たり0.2V（対燃料極）とした。

【0031】

図8にスタック全体の電圧の経時変化を示す。本実施例では、スタックを構成するセル毎に復活操作を行うため、確実に全セルの復活操作を完了することができ、さらにスタック全体の電圧が復活操作時にも大きく下がらないため、燃料電池を用いたシステムを連続で運転することができた。

本実施例では、セル1つ毎に空気を止めて復活操作を行ったが、複数のセルの空気供給を止めて複数セル毎に復活操作を行っても同様の効果が得られる。

【0032】

《実施例4》

実施例1と同様に単セルを構成し、実施例1と同様に発電を行った。復活操作として電流を遮断し、酸素極側に供給している空気の代わりに不活性ガスとして窒素を供給してセル電圧が復活電位まで下がった後に空気の供給を再開した。しきい値電圧は0.75Vとし、酸素極の復活電位は0.2V（対燃料極）とした。窒素の供給量は、空気供給量と同じとした。図9に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。実施例1と同様に高いセル電圧を維持することができた。

本実施例では、不活性ガスとして窒素を用いたが、代わりに脱硫都市ガス、水蒸気を供給しても同様の効果が得られる。また、本実施例では、復活操作時に発電は停止させたが、発電を継続していても同様の効果が得られる。

【0033】

《実施例 5》

実施例 1 と同様に単セルを構成し、実施例 1 と同様に発電を行った。復活操作として電流を遮断し、酸素極側に供給している空気の代わりに水を供給してセル電圧が復活電位まで下がった後に空気の供給を再開した。しきい値電圧は 0.75 V とし、酸素極の復活電位は 0.2 V (対燃料極) とした。また、水の供給量は、セルのガス流路を満たす量と同じとした。図 10 に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。実施例 1 と同様に高いセル電圧を維持することができた。

【0034】

《実施例 6》

実施例 3 と同様の単セルを 60 セル積層したスタックを構成した。実施例 1 と同様の条件で発電を行い、48 時間毎に復活操作を行った。復活操作は、スタックの空気供給マニホールド内に設けた水供給手段を用いて、スタック中の 2 個のセル毎に水を供給し、水が供給されたセルの電圧が酸素極の復活電位 (対燃料極) まで下がった後に別のセルに水を供給して復活させることにより、順次セルを復活させた。酸素極の復活電位は 1 セル当たり 0.2 V (対燃料極) とした。

【0035】

水供給手段は、図 1 に 19 で示すような水供給パイプを設け、このパイプから隣接する 2 セルに、マニホールド内からガス流路 16 に水を流し込むように構成されている。図 11 にスタック全体の電圧の経時変化を示す。本実施例によると、実施例 3 と同様にスタック全体の電圧が復活操作時にも大きく下がらずに復活操作を行えた。

【0036】

《実施例 7》

実施例 1 と同様に単セルを構成し、実施例 1 と同様に発電を行った。復活操作として電流を遮断し、酸素極側に供給している空気の代わりに 1% の硼水素ナトリウムを含む水溶液を供給してセル電圧が酸素極の復活電位 (対燃料極) まで下がった後に空気の供給を再開した。しきい値電圧は 0.75 V とし、酸素極の復活電位は 0.2 V (対燃料極) とした。水溶液の供給量は、セルのガス流路を満

たす量と同じとした。

図 12 に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。実施例 1 と同様に高いセル電圧を維持することができた。本実施例では、硼水素ナトリウムを含む水溶液を用いたが、代わりにヒドラジンを含む水溶液を供給しても同様の効果が得られる。

【0037】

《実施例 8》

実施例 1 と同様に単セルを構成し、実施例 1 と同様に発電を行った。24 時間毎に復活操作として水素の供給量を 2 倍に増やし、電流を 2 倍に増やして発電を行い、30 秒後に電流および水素供給量を元に戻した。復活操作時にセル電圧は一時的に 0.6 V まで下がった。図 13 に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。実施例 1 と同様に高いセル電圧を維持することができた。

【0038】

《実施例 9》

実施例 1 と同様に単セルを構成し、実施例 1 と同様に発電を行った。12 時間発電を行う毎に電流を遮断し、酸素極側に供給している空気の代わりに不活性ガスとして窒素を供給した。そして、セル電圧が酸素極の復活電位（対燃料極）まで下がった後に、水素極への水素の供給を停止し、水素極側にも窒素を供給してパージを行った。その後、両極へのガス供給を遮断した。セルは強制的にまたは放置により室温まで冷却する。上記のようにして運転を停止してから 12 時間後に再びセルを 70℃ に保温し、水素と空気の供給を再開し、再び発電を再開した。これを繰り返したところ、高いセル電圧を維持することができた。図 14 に本実施例のセル電圧の経時変化を示す。

【0039】

【発明の効果】

以上のように本発明によれば、燃料電池の発電電圧が低下してきた時に酸素極側の電位を下げる復活操作を行うことにより、発電電圧を復活させ、長時間に亘って高い発電効率を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の一実施形態におけるスタックの一部を除いた正面図である。

【図 2】

図 1 の V-V' 線断面図である。

【図 3】

本発明の他の実施の形態における燃料電池システムの概略構成を示す図である。

【図 4】

本発明のさらに他の実施の形態における燃料電池システムの概略構成を示す図である。

【図 5】

本発明の実施例 1 および比較例のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 6】

実施例 1 の復活操作におけるセル電圧の挙動を示した図である。

【図 7】

本発明の実施例 2 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 8】

実施例 3 のスタック電圧の経時変化を示した図である。

【図 9】

本発明の実施例 4 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 10】

本発明の実施例 5 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 11】

本発明の実施例 6 のスタック電圧の経時変化を示した図である。

【図 12】

本発明の実施例 7 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 13】

本発明の実施例 8 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【図 14】

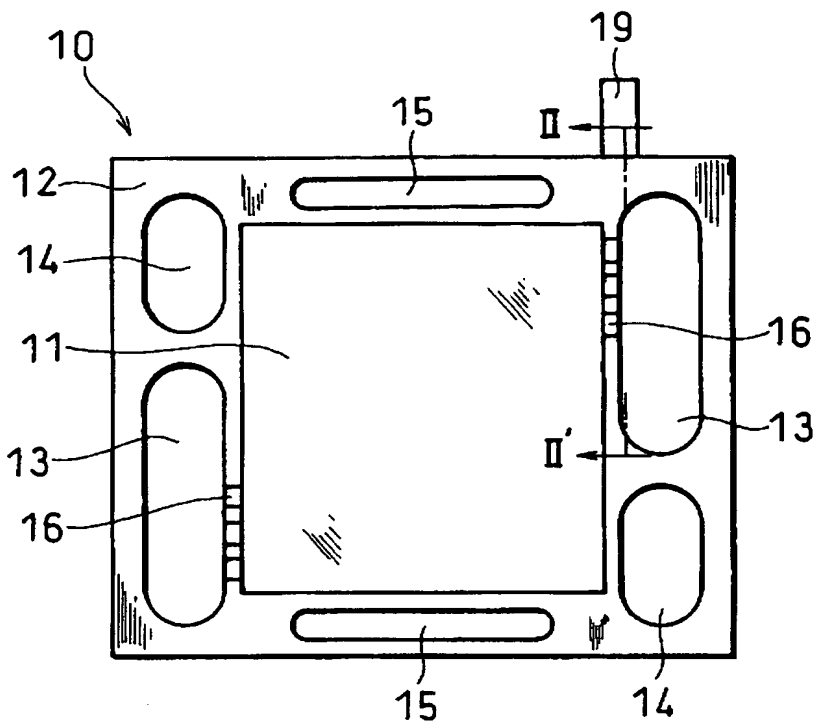
本発明の実施例 9 のセル電圧の経時変化を示した図である。

【符号の説明】

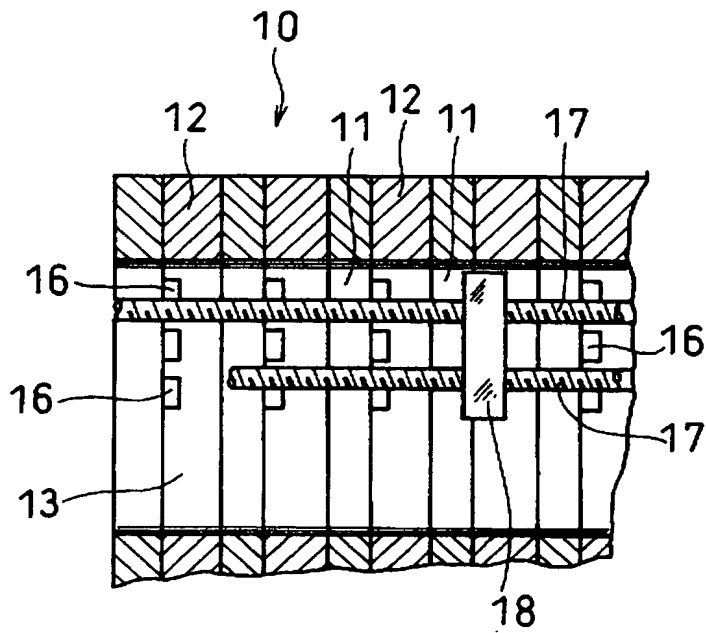
- 1 0 燃料電池装置
- 1 1 M E A
- 1 2 セパレータ板
- 1 3 酸化剤ガスのマニホールド孔
- 1 4 燃料ガスのマニホールド孔
- 1 5 冷却水のマニホールド孔
- 1 6 ガス流路
- 1 7 ねじ
- 1 8 栓体
- 1 9 水供給パイプ
- 2 0 燃料電池システム
- 2 1 スタック
- 2 3 酸素極
- 2 4 燃料極
- 2 5 ガス流路
- 2 6 ブロアー
- 2 7 入り口側マニホールド
- 2 8 出口側マニホールド
- 2 9 検知装置
- 3 0、4 1 制御装置
- 4 0 燃料電池システム
- $A_1 A_2 A_n$ 開閉栓
- $C_1 C_2 C_n$ セル
- $R_1 R_2 R_n$ 抵抗器

【書類名】 図面

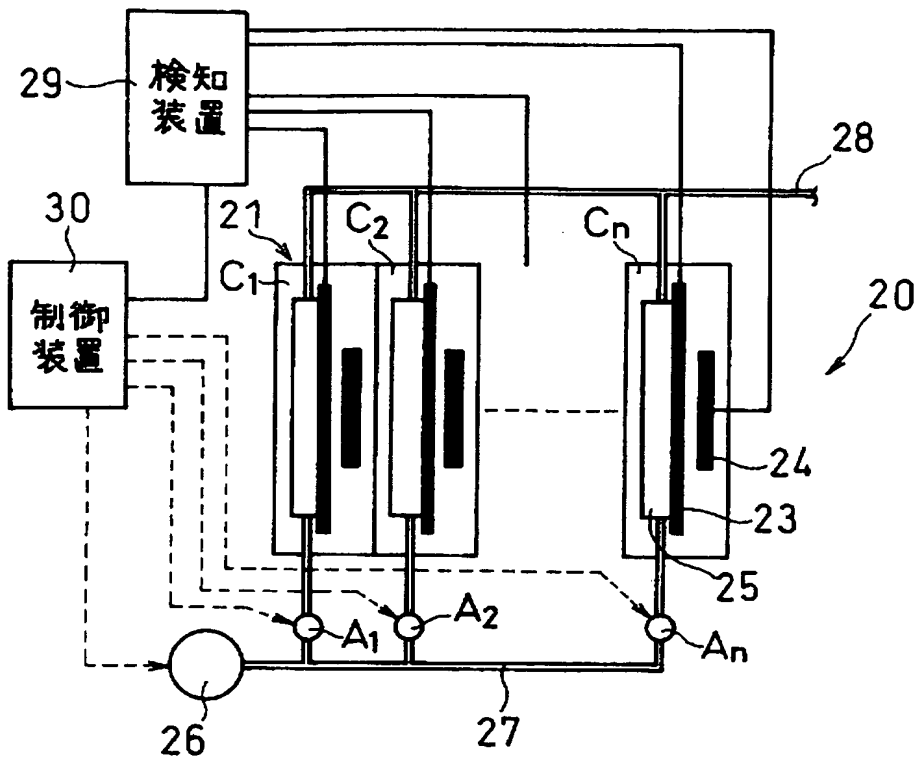
【図 1】



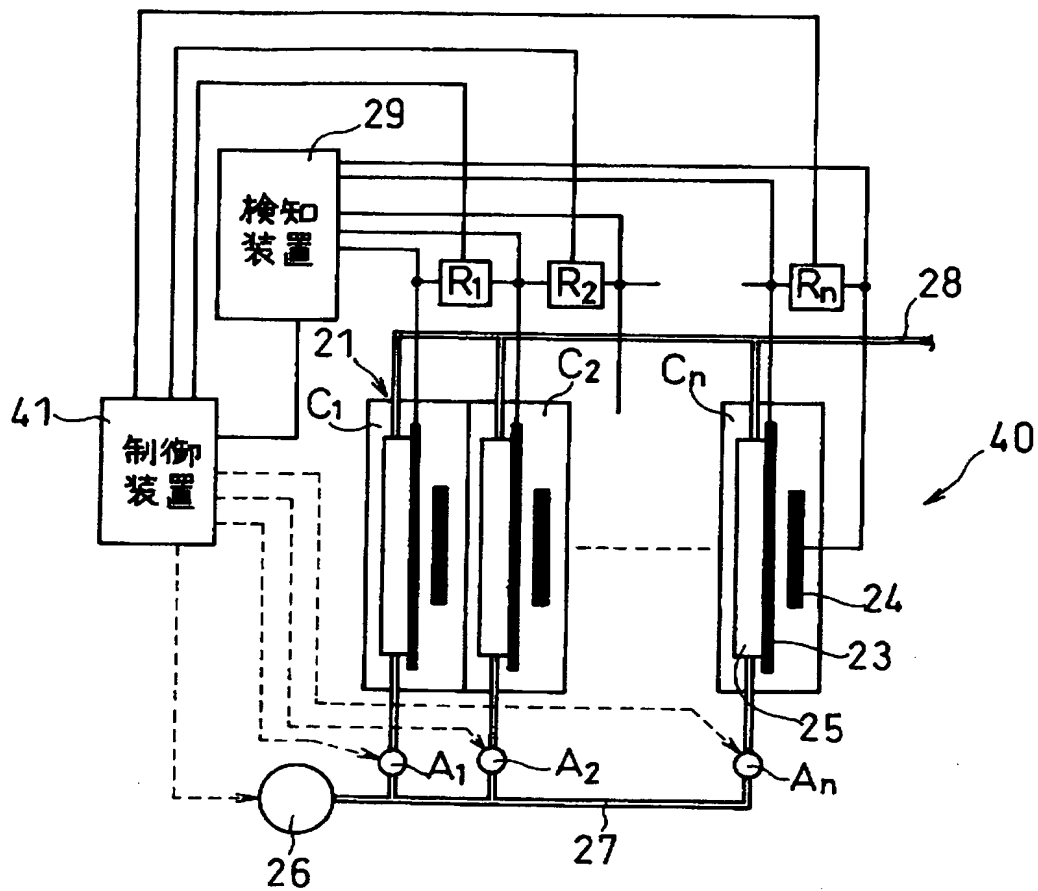
【図 2】



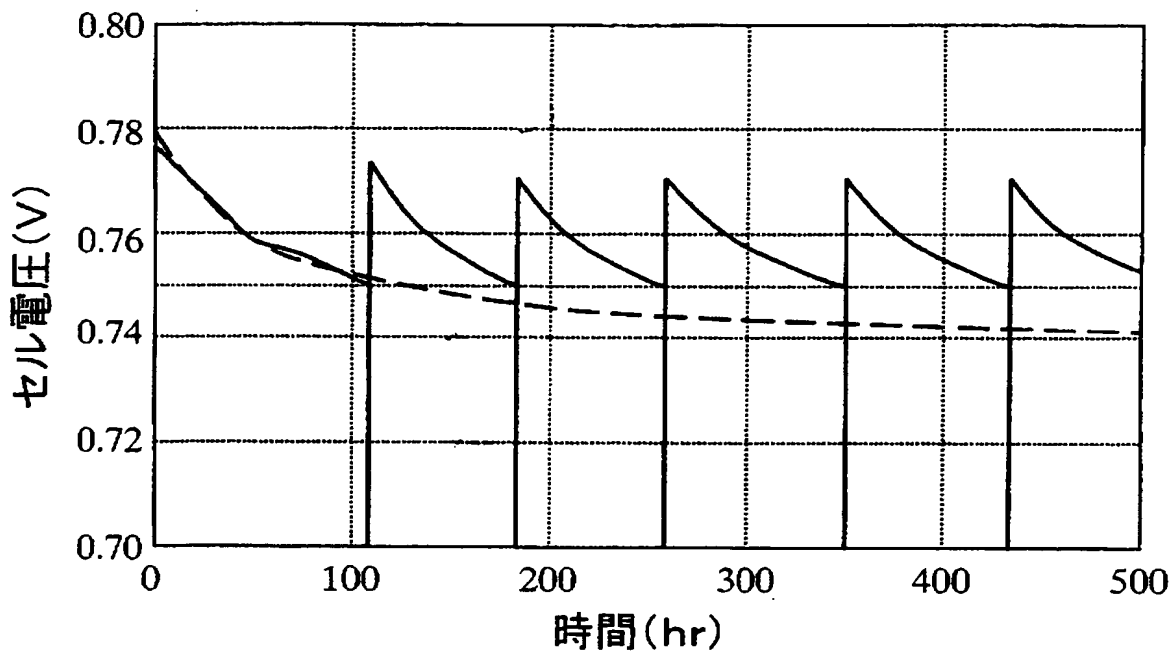
【図 3】



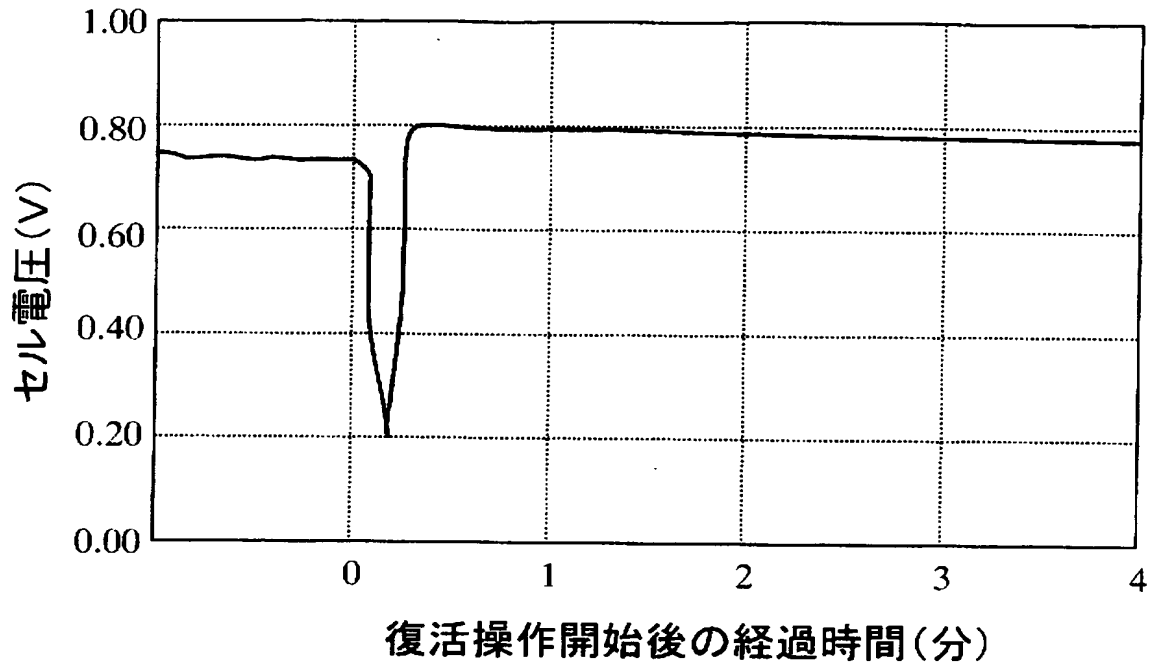
【図 4】



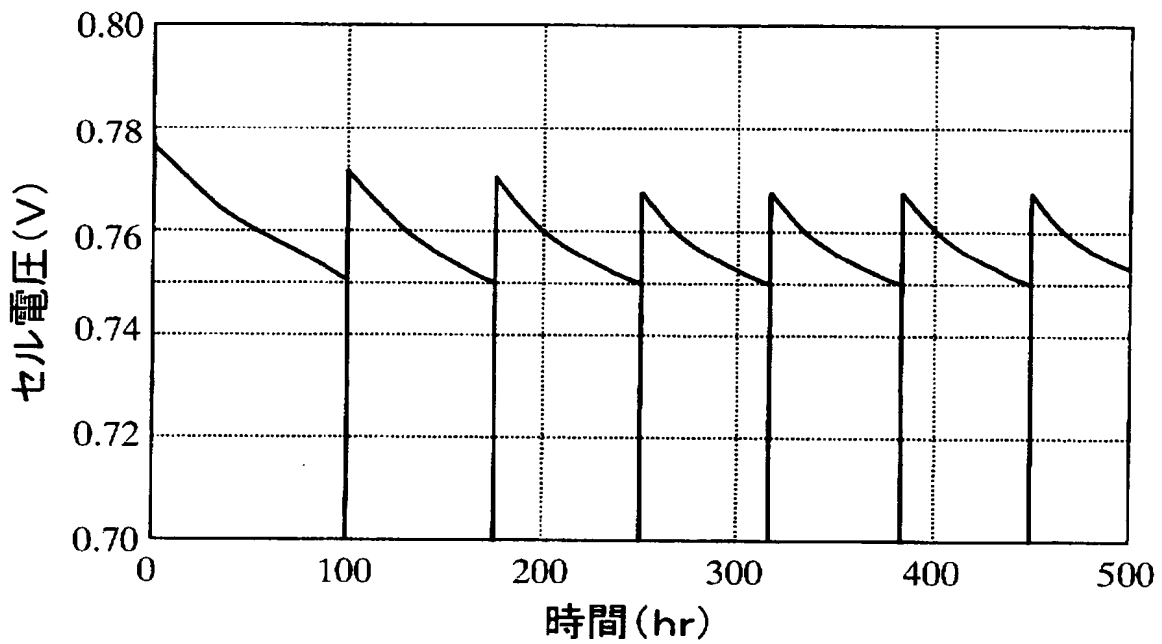
【図 5】



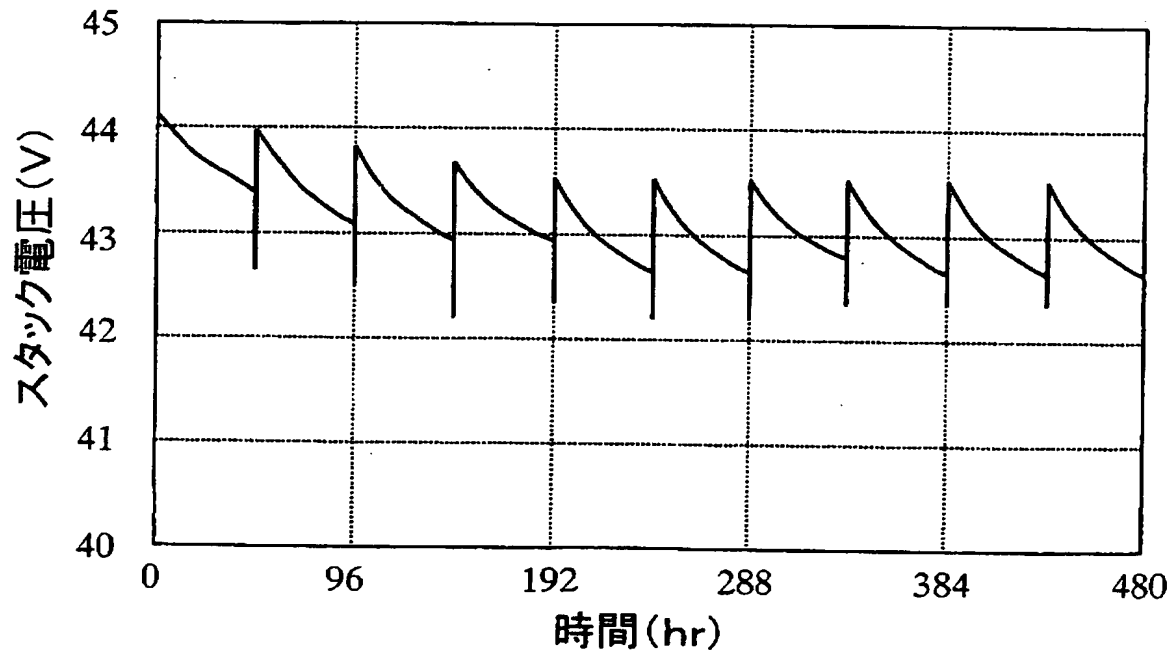
【図 6】



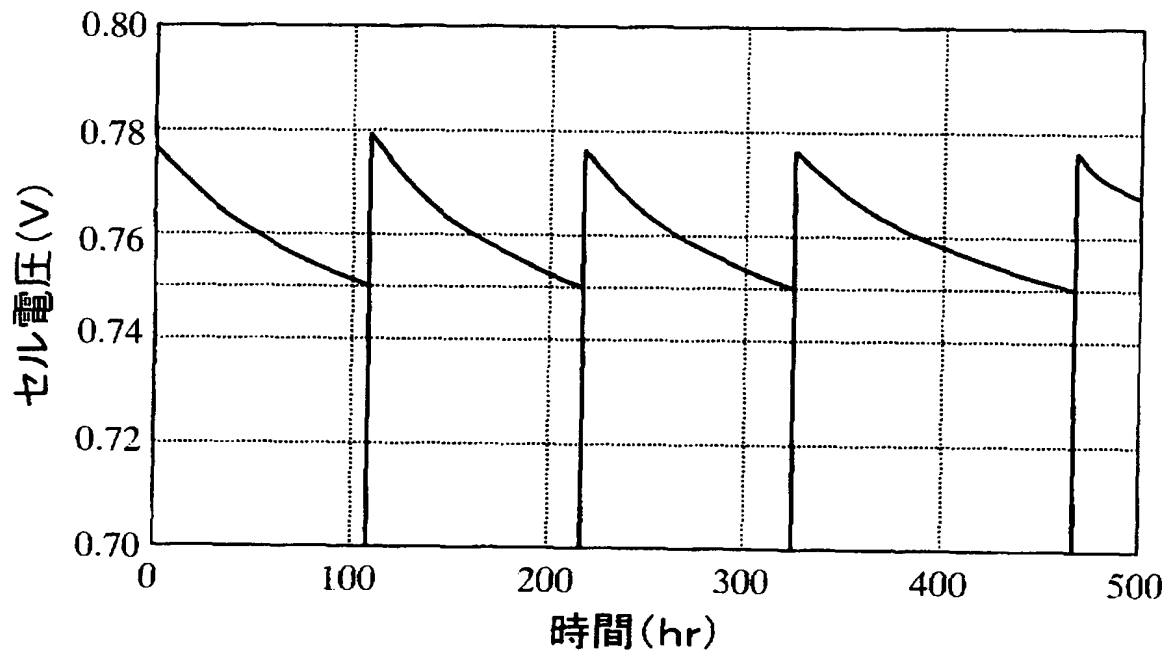
【図 7】



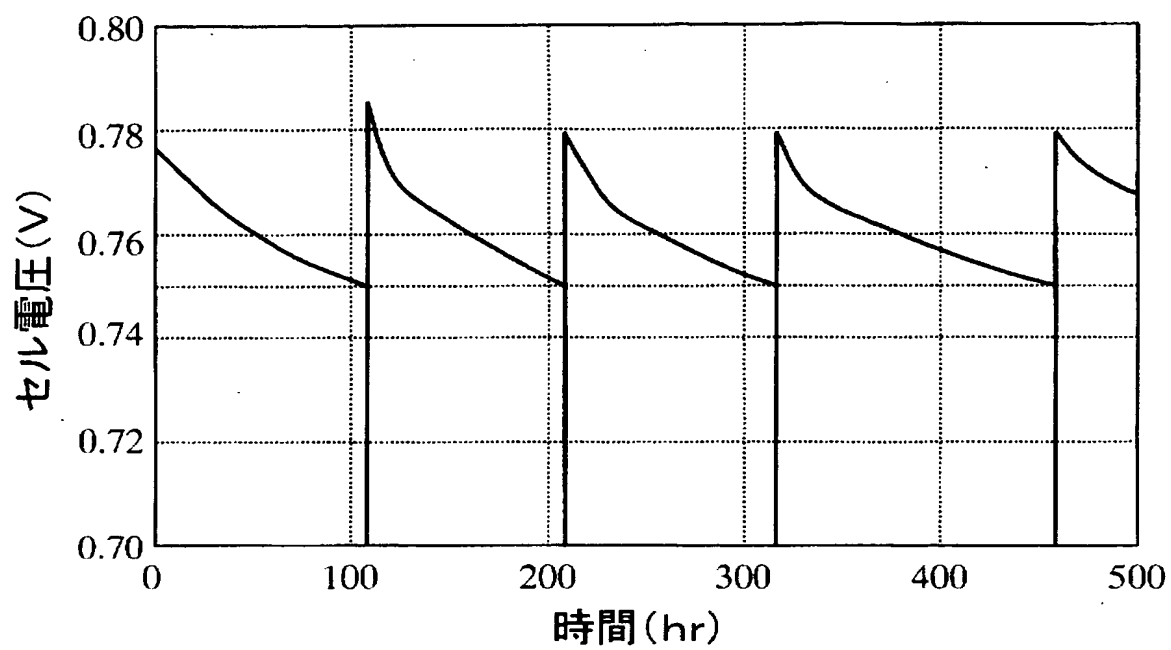
【図 8】



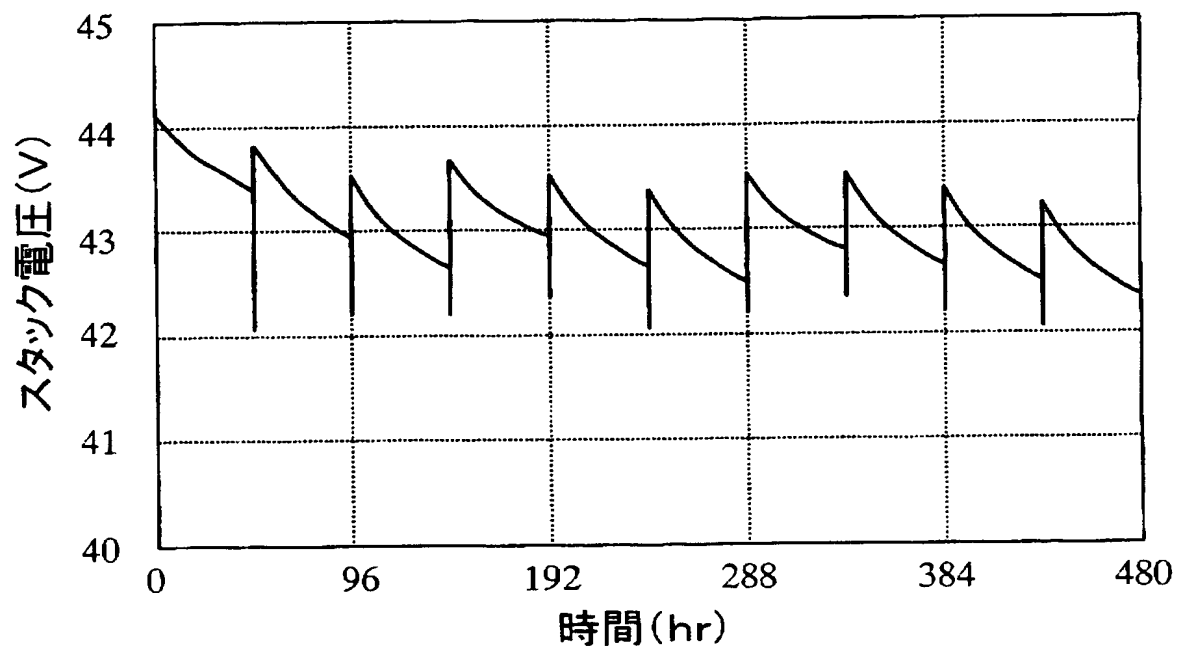
【図 9】



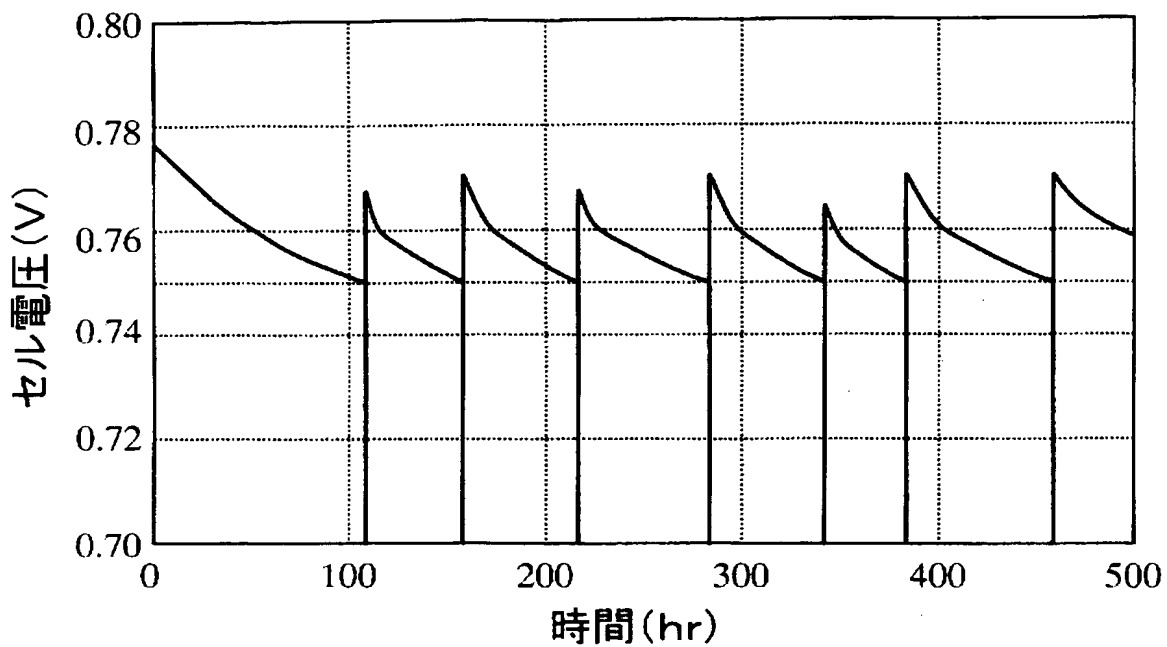
【図 10】



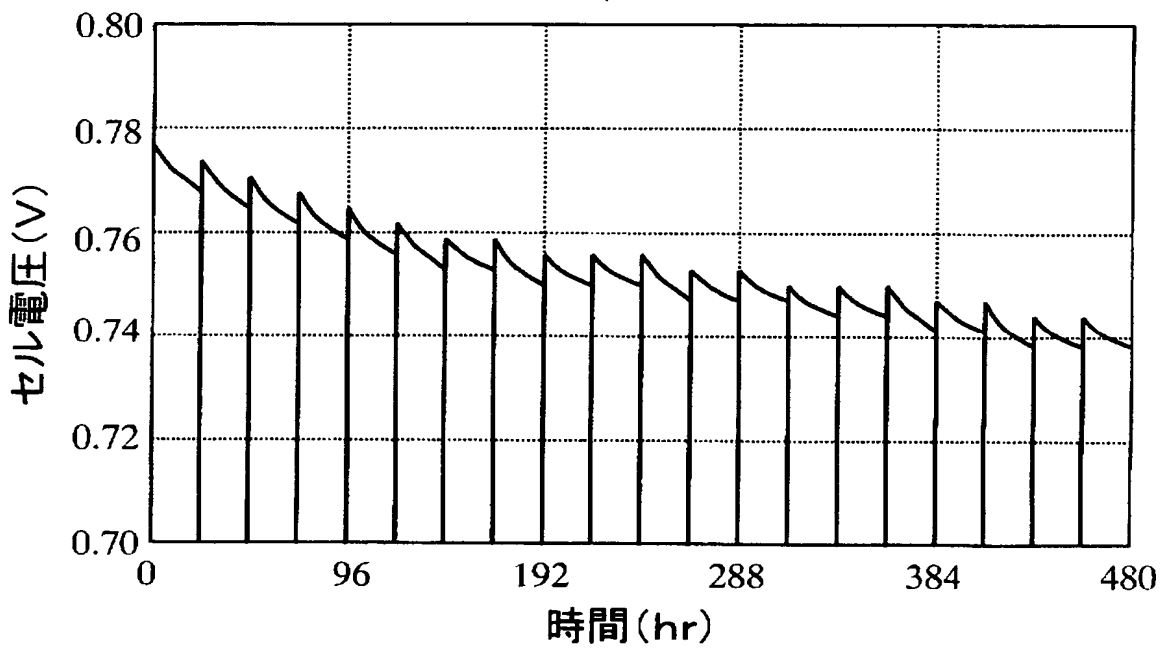
【図 11】



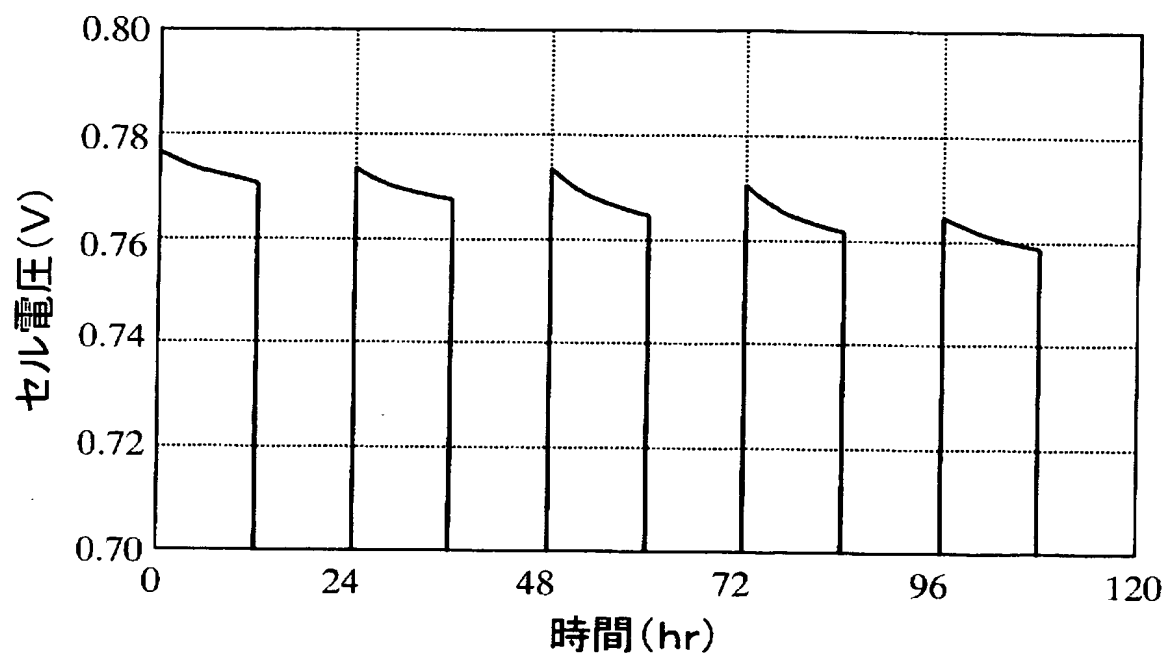
【図 1 2】



【図 1 3】



【図 14】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池の発電電圧が低下してきたときに、復活操作を行って発電電圧を復活させ、高い発電電圧を長期間に亘って維持する燃料電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 電解質、前記電解質を挟む一对の電極、および前記電極の一方に燃料ガスを供給・排出し、他方に酸素含有ガスを供給・排出するガス流路を有する一对のセパレータ板を具備する燃料電池の運転方法で、特定の1つまたは複数のセルの電圧がしきい値電圧以下に下がった場合などに、酸素極側への酸素含有ガスの供給量を減らして発電を継続するなどにより、酸素極の電位を下げる復活操作を行う。これにより発電電圧を復活させる。

【選択図】 図3

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 1 7 7 9 4
受付番号	5 0 2 0 1 6 5 0 4 7 5
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0 0 9 4
作成日	平成 1 4 年 1 1 月 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年10月31日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 1 7 7 9 4

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社